



PATENTSCHRIFT

1 246 688

BEST AVAILABLE COPY

Int. Cl.:

C 01 b

Deutsche Kl.:

12 i - 1/06

Nummer:

1 246 688

Aktenzeichen:

B 76401 IV a/12 i

Anmeldetag:

18. April 1964

Auslegetag:

10. August 1967

Ausgabetag:

22. Februar 1968

Patentschrift stimmt mit der Auslegeschrift überein

1

Es ist bekannt, daß Methanol zu einem Gemisch von Wasserstoff und Kohlenoxyd gekrackt werden kann. Es ist ferner bekannt, daß Methanol mit Wasser zu einem Gemisch von Wasserstoff und Kohlendioxyd umgesetzt werden kann, und daß die Reaktion durch Verdampfen von Methanol und Wasserdampf über einem fest angeordneten Katalysator bei Raumströmungsgeschwindigkeiten von 200 bis 5000 V/V/Std. (Volumenausgangsmaterial, das pro Stunde über den Katalysator geführt wird, dividiert durch das vom Katalysator ausgefüllte Volumen) durchgeführt werden kann, wobei geeignete Katalysatoren durch Mischung von Kupfer- und Zinkoxyd oder von Chromaten, geschmolzenem Kupfer und Zinkoxyd mit oder ohne Chromoxyd erhalten werden. Bekanntlich muß ferner das verwendete Methanol hohe Reinheit aufweisen, da erhebliche Mengen an Verunreinigungen, wie Äthanol oder höhermolekulare Alkohole, schnelle Vergiftungen des Katalysators und entsprechenden Abfall der Aktivität zur Folge haben. Es wurde berichtet, daß dieser Vergiftungseffekt bereits bei Konzentrationen der Verunreinigungen von nur 0,05% schnell auftritt.

Auch andere Verunreinigungen, z. B. gewisse Aldehyde, haben eine Vergiftung des Katalysators zur Folge. In der Praxis ist es schwierig oder sehr kostspielig, Methanol einer solchen Reinheit herzustellen, daß eine schnelle Vergiftung des Katalysators nicht stattfindet.

Aus der USA.-Patentschrift 2 010 427 ist ein Verfahren zur Herstellung von Wasserstoff und Kohlenmonoxyd bekannt, bei dem man Methanol bei 350 bis 400°C über Kupfer-Nickel-Katalysatoren (gegebenenfalls auf inerten Trägern) leitet. Aus der deutschen Patentschrift 877 746 ist es weiterhin bekannt, nach der katalytischen Pyrolyse des Methanols das gebildete Kohlenmonoxyd alsbald zu konvertieren, wozu das erforderliche Wasser bereits mit dem Methanol eingeführt werden kann. Geeignete Katalysatoren hierfür sind ZnO—CrO₃-Trägerkatalysatoren, gegebenenfalls im Gemisch mit Oxyden der Alkalien oder von Metallen der II., VI. oder VIII. Gruppe, die auch beide Reaktionsstufen zu beschleunigen vermögen. Bekannt ist schließlich aus der USA.-Patentschrift 2 425 625 die Umsetzung von Methanol mit Wasserdampf an ZnO—CoO—CrO₃-Katalysatoren, wobei jedoch besonders reines Methanol als Ausgangsmaterial erforderlich ist.

Gegenstand der Erfindung ist demgegenüber ein Verfahren zur Herstellung von Gemischen aus Wasserstoff, Kohlendioxyd und gegebenenfalls Methan mit geringem Gehalt an Kohlenmonoxyd durch Über-

Verfahren zur Herstellung von wasserstoffhaltigen Gasgemischen

Patentiert für:

British Petroleum Company Limited, London

Vertreter:

Dr.-Ing. A. v. Kreisler, Patentanwalt,
Köln 1, Deichmannhaus

Als Erfinder benannt:

Peter Desmond Holmes,
Alan Richard Thornhill,
Sunbury-on-Thames, Middlesex (Großbritannien)

Beanspruchte Priorität:

Großbritannien vom 23. April 1963 (15 935)

2

leiten eines dampfförmigen Gemisches aus Methanol und Wasser über aus Zinkoxyd, Kupferoxyd und gegebenenfalls Chromoxyd im Atomverhältnis Zink zu Kupfer = 100:1 bis 2:1 und gegebenenfalls Zink zu Chrom = 4:1 bis 1:1 in Mischung oder Verbindung miteinander bestehende Katalysatoren bei 150 bis 400°C, insbesondere bei 240 bis 270°C, das dadurch gekennzeichnet ist, daß das Ausgangsgemisch zuerst bei 150 bis 350°C über Nickel-auf-Träger-Katalysatoren geleitet wird und dann das Reaktionsprodukt dieser Stufe unter den angegebenen Bedingungen über die Zink und Chrom enthaltenden Katalysatoren geführt wird.

Der Nickelkatalysator und der Zink und Kupfer enthaltende Katalysator sind vorzugsweise in getrennten Reaktoren angeordnet, damit die Reaktionstemperatur in den beiden Stufen gegebenenfalls unter Einschaltung einer Heizstufe zwischen den beiden Reaktoren leichter kontrolliert werden kann.

Es ist also festzustellen, daß der Nickelkatalysator eine gewisse Spaltung des Methanols zu Wasserstoff und Kohlenoxyd bewirkt. Wenn die beiden Stufen unter den gleichen Reaktionsbedingungen betrieben werden, wird ein Teil des Kohlenoxyds in Gegenwart des Zink und Kupfer enthaltenden Katalysators zu Kohlendioxyd umgewandelt. Gegebenenfalls kann das eingesetzte Methanol einer Wäsche mit Alkalihydroxyd unterworfen werden, bevor es über den Nickelkatalysator geleitet wird. Im allgemeinen wird

durch diese Behandlung der Kohlenoxydgehalt des Produktgases gesenkt. Will man die Anwesenheit von Kohlenoxyd im Produkt vermeiden oder dieses Kohlenoxyd (durch Umsetzung mit Wasser) zur Erhöhung des Ausbringens an Wasserstoff verwenden, kann es erforderlich sein, über dem Zink und Kupfer enthaltenden Katalysator bei höherer Temperatur als über dem Nickelkatalysator zu arbeiten.

Der in den beiden Stufen angewendete Druck kann gleich oder verschieden sein. Es kann bei Normaldruck, Unterdruck oder Überdruck gearbeitet werden. Die Temperaturen liegen in der ersten Stufe im Bereich von 150 bis 350°C und in der zweiten Stufe bei 150 bis 400°C, vorzugsweise bei 240 bis 270°C. Die auf den Flüssigzustand bezogene Raumströmungsgeschwindigkeit des Methanols beim Einstufenverfahren oder in der zweiten Stufe des Zweistufenverfahrens liegt vorzugsweise im Bereich von 0,5 bis 1,0 V/V/Std. Das Molverhältnis von Wasser zu Methanol beträgt gewöhnlich 1:1 bis 4:1, vorzugsweise etwa 2:1.

Der Nickelkatalysator kann in beliebiger passender Weise hergestellt und aktiviert werden. Die folgenden drei Verfahren werden lediglich als Beispiel beschrieben.

- a) Der Katalysator kann durch Imprägnieren hergestellt werden, wobei ein Nickelsalz, z. B. Nickelnitrat, in Wasser gelöst und das Trägermaterial mit der Lösung imprägniert wird. Der Träger wird zweckmäßig in Form von Granulat beliebiger gewünschter Teilchengröße eingesetzt, das aus dem gemahlene Trägermaterial erhalten wurde. Nach der Imprägnierung wird der Katalysator getrocknet und liegt dann in einer Form vor, in der er lange Zeit ohne Verschlechterung gelagert werden kann. Zum Gebrauch muß der Katalysator durch Erhitzen aktiviert werden, wobei das Salz zersetzt wird. Im Fall des Nitrats ist hierzu eine Temperatur von etwa 500 bis 550°C erforderlich, bei der das Nickel in das Oxyd umgewandelt wird. Die endgültige Aktivierung durch Reduktion zu metallischem Nickel kann in strömendem Wasserstoff oder wasserstoffhaltigem Gas bei Temperaturen von 150 bis 600°C und Drücken von 0 bis 14 atü vorgenommen werden. Die Behandlungsdauer hängt von der Temperatur ab. Typische Bedingungen bei Verwendung von Sepiolith als Katalysatorträger sind 16 Stunden bei 500°C und Normaldruck. Eine Schädigung des Sepioliths tritt jedoch nicht ein, wenn er auf eine Temperatur oberhalb von 600°C erhitzt wird.
- b) Der Katalysator kann durch Mahlen von trockenem Nickelformiat mit dem pulverförmigen Träger und anschließendes Granulieren des Gemisches hergestellt werden. Diese Herstellungsmethode hat den Vorteil, daß ein Salz, z. B. Nickelformiat, ohne den Umweg über den Oxydzustand in nichtoxydierende Atmosphäre, z. B. in einem Inertgas oder in strömendem Wasserstoff, bei einer Temperatur von 150 bis 300°C unmittelbar zu Nickel reduziert wird. Bei 250°C ist gewöhnlich eine Behandlungsdauer von 4 Stunden ausreichend. Diese Methode hat den Vorteil, daß es nicht erforderlich ist, große Katalysatormengen auf Temperaturen von 500°C und darüber zu erhitzen!

- c) Der Katalysator kann nach einer Methode hergestellt werden, bei der der wasserlösliche Komplex ausgenutzt wird, der bei der Auflösung von Nickelformiat in Ammoniak gebildet wird. Dieser Komplex zerfällt durch Erhitzen, wobei wieder Nickelformiat gebildet wird. Bei Verwendung dieses wasserlöslichen Komplexes können Katalysatoren nach der Imprägniermethode aus normalerweise wasserunlöslichen Verbindungen, wie Nickelformiat, hergestellt werden. Die Verbindung wird in der Ammoniaklösung gelöst und die Lösung zur Imprägnierung von Granulat des Trägermaterials verwendet. Der Katalysator wird dann getrocknet und auf die unter b) beschriebene Weise aktiviert.

Nach der Reduktion dürfen die Nickelkatalysatoren nicht mit der Luft in Berührung kommen, da sonst spontane Oxydation des Nickels zu Nickeloxyd stattfinden kann.

Der aktivierte Katalysator enthält vorzugsweise 2 bis 20 Gewichtsprozent elementares Nickel, bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators. Für die Zwecke der Erfindung eignen sich Nickelkatalysatoren, die Aluminiumoxyd, Kieselgur, Kreide und Silicagel als Träger enthalten. Bevorzugt werden Nickelkatalysatoren mit Sepiolith als Träger.

Sepiolith ist ein im Handel erhältliches Tonmaterial, das in der Natur vorkommt und auch synthetisch hergestellt werden kann. Er hat die Idealformel



und ist auch als Meerschäum bekannt. Weitere Angaben über Sepiolith und seine Eigenschaften finden sich in »Chemistry and Industry« vom 16. 11. 1957, S. 1492 bis 1495.

Sepiolith hat gegenüber anderen Trägern, z. B. Aluminiumoxyd, den Vorteil, daß während des Erhitzens des Katalysators zur Umwandlung des Nickelsalzes in das Oxyd keine Reaktion des Nickelsalzes mit dem Sepiolith stattfindet und die endgültige Reduktion bei einer niedrigeren Temperatur vorgenommen werden kann, als sie für Nickel-Aluminiumoxyd-Katalysatoren erforderlich ist.

Geeignete zink- und kupferhaltige Katalysatoren, die vorzugsweise auch Chrom enthalten, sind in der USA.-Patentschrift 2 425 625 und in einer Arbeit von Y. Oginio, M. Oba und H. Uchida in Bull. Chem. Soc. Japan, 33, S. 358 bis 363 (1960), beschrieben.

Nach einem weiteren Kennzeichen umfaßt die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von wasserstoffhaltigen Gasen, wobei man ein Gemisch von Methanol und Wasser über einen Nickelkatalysator und einen Zink-Kupfer-Katalysator leitet, wobei die Katalysatoren in getrennten Betten im gleichen Reaktor angeordnet sind oder als Gemisch verwendet werden und die Reaktionsbedingungen in den oben genannten Bereichen liegen, und die Zufuhr des Einsatzmaterials periodisch unterbricht und das Katalysatorsystem regeneriert, indem man ein Gas, das freien Sauerstoff enthält, vorzugsweise Luft, bei erhöhter Temperatur von vorzugsweise 150 bis 450°C durch den Reaktor leitet.

Nach der Regenerierung des Katalysatorsystems kann es erforderlich sein, ein Gas, das freien Wasserstoff enthält, bei erhöhter Temperatur über das Katalysatorsystem zu leiten, um den Nickelkatalysator

zu reaktivieren, bevor das Einsatzmaterial wieder zugeführt wird.

Das Verfahren gemäß der Erfindung ermöglicht die Verwendung von technischem Methanol für die Herstellung von wasserstoffhaltigen Gasen. Das Methanol kann wesentliche Mengen an Verunreinigungen, beispielsweise Äthanol in Mengen von 1,0 Gewichtsprozent oder mehr, enthalten. Das erhaltene Produkt besteht gewöhnlich überwiegend aus einem Gemisch von Wasserstoff und Kohlendioxyd. Das Kohlendioxyd kann durch eine geeignete Wäsche entfernt werden.

Das Verfahren eignet sich besonders zur Herstellung von Wasserstoff in fahrbaren Einheiten und zur Herstellung von Wasserstoff einer Reinheit, wie sie zum Einsatz in Brennstoffzellen erforderlich ist.

Beispiel 1

Ein Nickelkatalysator und ein Zink-Kupfer-Chrom-Katalysator wurden wie folgt hergestellt:

Ein aus Sepiolith bestehender poröser Träger in Form von Granulat, das ein Sieb einer Maschenweite von 2,4 bis 4,8 mm passierte, wurde mit einer Lösung von Nickelformiat in wäßrigem Ammoniak so imprägniert, daß der Katalysator nach der Aktivierung 10 Gewichtsprozent Nickel enthielt. Nach dem Trocknen wurde der Katalysator zu Granulat zerkleinert, das ein Sieb einer Maschenweite von 0,84 bis 1,4 mm passierte. Der Nickelkatalysator wurde aktiviert, indem er 4 Stunden bei 250°C und Normaldruck mit Wasserstoff bei einer Raumströmungsgeschwindigkeit von 1000 V/V/Std. behandelt wurde.

Der Kupfer-Zink-Chrom-Katalysator wurde wie folgt hergestellt:

39,2 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ wurden in 100 cm³ Wasser gelöst. Ferner wurden 49,6 g $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ in 100 cm³ Wasser gelöst. Die beiden Lösungen wurden gemischt und die Fällung filtriert und mit Wasser

gewaschen. Die Fällung wurde in 30 cm³ Wasser suspendiert. In die Suspension wurden langsam 124 g pulverförmiges CrO_3 eingerührt. Die Lösung wurde mit Wasser auf 205 cm³ aufgefüllt und langsam auf 200 g Zinkoxyd gegossen, das vorher auf eine Teilchengröße von 1,4 mm zerkleinert worden war.

Der Katalysator wurde 2 Stunden bei 110°C getrocknet und dann mit einem Granulierhilfsmittel auf Granulat einer Teilchengröße von 3,2 mm verarbeitet. Das Granulat wurde auf eine Teilchengröße von 0,84 bis 1,4 mm zerkleinert und 4 Stunden bei 250°C in Luft bei einer Raumströmungsgeschwindigkeit von 1000 V/V/Std. erhitzt (zur Entfernung wenigstens des größten Teils des Granulierhilfsmittels).

Der Katalysator hatte ungefähr folgendes Atomverhältnis:

Zn	2
Cr	1
Cu	0,14

Die Lebensdauer wurde in Versuchen von 50 Stunden Dauer mit 40 cm³ des Zink-Chrom-Kupfer-Katalysators ermittelt. Die Ergebnisse werden nachstehend mit den Ergebnissen eines Versuchs verglichen, in dem die gleiche Menge Zink-Chrom-Kupfer-Katalysator, jedoch mit 20 cm³ des Nickelformiat-Sepiolith-Katalysators als Schutzkatalysator verwendet wurde. Zum Vergleich sind ferner die Ergebnisse eines Versuchs angegeben, in dem das eingesetzte Methanol mit Natriumhydroxyd vorbehandelt worden war. Es wurde unter folgenden Bedingungen gearbeitet: Normaldruck, Wasser-Methanol-Molverhältnis 2:1, Raumströmungsgeschwindigkeit des flüssigen Methanols 1 bzw. 0,5 V/V/Std. beim Zink-Chrom-Kupfer-Katalysator. Die Wandtemperatur wurde, falls erforderlich, so korrigiert, daß der Methanolumsatz konstant bei 90% blieb.

Tabelle I

	Schutzkatalysator			
	nein	nein	20 cm ³ Nickel-formiat-Sepiolith	20 cm ³ Nickel-formiat-Sepiolith
40 cm ³ Zink-Chrom-Kupfer-Katalysator				
Raumströmungsgeschwindigkeit des Methanols (bezogen auf Flüssigzustand und auf den Zn—Cr—Cu-Katalysator)	1,0	0,5	1,0*	1,0
Für einen Methanolumsatz von 90% erforderliche Temperatur bei einer Laufzeit von				
6 Stunden, °C	290	275	270	260
25 Stunden, °C	327	300	290	265
50 Stunden, °C	350	315	305	270
180 Stunden, °C	—	—	—	285
Temperaturerhöhung von der sechsten bis fünfzigsten Stunde, °C	60	40	35	10
Kohlenoxydgehalt des Produktgases, Volumprozent	1,7	0,9	0,4	5,7

* Methanol über Natriumhydroxyd (9 g NaOH/500 cm³ Methanol) redestilliert.

Die Gesamtstromströmungsgeschwindigkeit (bezogen auf Flüssigzustand) unter Verwendung des Schutzkatalysators betrug

$$\frac{40 \text{ cm}^3 \text{ Methanol/Stunde}}{60 \text{ cm}^3 \text{ Katalysator}} = 0,67 \text{ V/V/Std.}$$

Die Ergebnisse zeigen, daß bei Verwendung des Schutzkatalysators eine sehr viel geringere Temperaturerhöhung zur Aufrechterhaltung eines 90%igen Methanolumsatzes erforderlich war, d. h. eine erhebliche Verbesserung der Katalysatorlebensdauer war erzielt worden.

Bei Verwendung des Nickel-Schutzkatalysators war der Kohlenoxydgehalt im Produktgas viel höher als bei dem Versuch, bei dem nur der Zink-Chrom-Kupfer-Katalysator verwendet wurde.

Beispiel 2

Die gemäß Beispiel 1 hergestellten Nickel- und Zink-Chrom-Kupfer-Katalysatoren wurden bei verschiedenen Temperaturen und Normaldruck, einem Wasser-Methanol-Molverhältnis von 2:1 und einer Raumströmungsgeschwindigkeit des Methanols von 1 V/V/Std., bezogen auf den Zink-Chrom-Kupfer-Katalysator, verwendet. Die erhaltenen Ergebnisse sind nachstehend in Tabelle II genannt.

Tabelle II

Wandtemperatur °C	Katalysatortemperatur °C	Methanolumsatz %	Zusammensetzung des Produktgases in Volumprozent (wasser- und methanolfrei)				Konvertierungsreaktion* %
			H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	
240	230	58	73,3	6,7	19,7	0,3	75
250	241	75	72,3	6,9	20,5	0,3	75
260	250	86	73,4	6,6	19,8	0,2	75
270	256	95	72,7	6,0	20,9	0,4	78
280	265	100	73,3	5,3	21,0	0,4	80
290	315	100	41,7	<0,1	24,0	34,3	—

$$* \text{ Konvertierungsreaktion in } \% = \frac{\text{CO}_2 \text{ (Volumprozent)}}{\text{CO} + \text{CO}_2 \text{ (Volumprozent)}} \cdot 100.$$

Beispiel 3

Der im Beispiel 2 beschriebene Versuch wurde wiederholt, mit der Ausnahme, daß die Raumströmungsgeschwindigkeit des Methanols auf 0,5 gesenkt wurde. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle III genannt.

Tabelle III

Wandtemperatur °C	Katalysatortemperatur °C	Methanolumsatz %	Zusammensetzung des Produktgases in Volumprozent (wasser- und methanolfrei)				Konvertierungsreaktion %
			H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	
240	236	84	73,7	4,7	21,2	0,4	82
250	247	100	73,9	4,4	21,2	0,5	83
260	255	100	73,9	3,5	21,9	0,7	86
270	267	100	73,7	2,5	22,4	1,4	90
280	299	100	40,7	<0,1	10,0	41,3	—

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von Gemischen aus Wasserstoff, Kohlendioxyd und gegebenenfalls 50 Methan mit geringem Gehalt an Kohlenmonoxyd durch Überleiten eines dampfförmigen Gemisches aus Methanol und Wasser über aus Zinkoxyd, Kupferoxyd und gegebenenfalls Chromoxyd im Atomverhältnis Zink zu Kupfer = 100:1 bis 2:1 55 und gegebenenfalls Zink zu Chrom = 4:1 bis 1:1 in Mischung oder Verbindung miteinander bestehende Katalysatoren bei 150 bis 400°C, insbesondere bei 240 bis 270°C, dadurch gekennzeichnet, daß das Ausgangsgemisch 60 zuerst bei 150 bis 350°C über Nickel-auf-Träger-Katalysatoren geleitet wird und dann das Reaktionsprodukt dieser Stufe unter den angegebenen Bedingungen über die Zink und Chrom enthaltenden Katalysatoren geführt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Nickelkatalysator einerseits und die Zink-Kupfer enthaltenden Katalysatoren

andererseits in getrennten Reaktoren eingesetzt werden.

3. Verfahren nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Methanol mit Alkalihydroxyd gewaschen wird, bevor es über die nickelhaltigen Katalysatoren geführt wird.

4. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Raumströmungsgeschwindigkeit des Methanols bei der Behandlung mit den Zink-Kupfer-Katalysatoren im Bereich von 0,5 bis 1,0 V/V/Std. liegt.

5. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Molverhältnis von Wasser zu Methanol im Bereich von 1:1 bis 4:1 liegt und vorzugsweise 2:1 beträgt.

6. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Fluß des zu behandelnden Gemisches periodisch unterbrochen wird und das Katalysatorsystem in entsprechender Weise periodisch durch Behandlung mit einem freien Sauerstoff enthaltenden Gas bei erhöhten Temperaturen regeneriert wird, wobei als freien Sauer-

stoff enthaltendes Gas vorzugsweise Luft eingesetzt wird und zwar insbesondere bei Temperaturen im Bereich von 150 bis 450°C, wobei im Anschluß an eine Katalysatorregenerierung ein freier Wasserstoff enthaltendes Gas bei erhöhten Temperaturen zur Reaktivierung der Nickelkatalysatoren über die Katalysatorbetten geleitet

wird, bevor der Fluß des zu behandelnden Stoffgemisches wiederaufgenommen wird.

5. In Betracht gezogene Druckschriften:
Deutsche Patentschrift Nr. 877 746;
USA.-Patentschriften Nr. 2 425 625, 2 010 427.